

Bibliographic Fields**Document Identity**

(19)【発行国】 (19) [Publication Office]
 日本国特許庁(JP) Japan Patent Office (JP)
 (12)【公報種別】 (12) [Kind of Document]
 公開特許公報(A) Unexamined Patent Publication (A)
 (11)【公開番号】 (11) [Publication Number of Unexamined Application]
 特開2002-45696(P2002-45696A) Japan Unexamined Patent Publication 2002 - 45696 (P2002 - 45696A)

(43)【公開日】 (43) [Publication Date of Unexamined Application]
 平成14年2月12日(2002. 2. 12) Heisei 14 year February 12 day (2002.2 . 12)

Public Availability

(43)【公開日】 (43) [Publication Date of Unexamined Application]
 平成14年2月12日(2002. 2. 12) Heisei 14 year February 12 day (2002.2 . 12)

Technical

(54)【発明の名称】 (54) [Title of Invention]
 アクリロニトリル製造用複合酸化物流動層触媒
の調製法 PREPARATION METHOD OF COMPOUND OXIDE
FLUIDIZED BED CATALYST FOR ACRYLONITRILE
PRODUCTION

(51)【国際特許分類第7版】 (51) [International Patent Classification, 7th Edition]
 B01J 23/88 B01J 23/88
 C07C253/26 C07C253/26
 255/08 255/08
 // C07B 61/00 300 //C07B 61/00 300

【FI】 [FI]
 B01J 23/88 Z B01J 23/88 Z
 C07C253/26 C07C253/26
 255/08 255/08
 C07B 61/00 300 C07B 61/00 300

【請求項の数】 [Number of Claims]

4 4

【出願形態】 [Form of Application]

OL OL

【全頁数】 [Number of Pages in Document]

7 7

【テーマコード(参考)】 [Theme Code (For Reference)]

4G0694H0064H039

【F ターム(参考)】

4G069 AA03 BA02A BA02B BB04A BB04B
 BB06A BB06B BC01A BC02A BC03A BC03B
 BC04A BC05A BC05B BC06A BC06B BC09A
 BC10A BC10B BC12A BC13A BC19A BC21A
 BC22A BC23A BC24A BC25A BC25B BC26A
 BC27A BC31A BC32A BC35A BC36A BC41A
 BC41B BC43A BC43B BC44A BC50A BC51A
 BC54A BC55A BC56A BC58A BC58B BC59A
 BC59B BC60A BC60B BC62A BC64A BC65A
 BC66A BC66B BC67A BC67B BC68A BC68B
 BC70A BC71A BC72A BC72B BC75A BD03A
 BD03B BD05A BD05B BD07A BD07B CB54
 DA08 EA02Y 4H006 AA02 AC54 BA02 BA05
 BA06 BA07 BA08 BA13 BA14 BA16 BA19
 BA20 BA30 BA33 BA81 BE14 BE30 QN26
 4H039 CA70 CL50

Filing

【審査請求】

未請求

(21)【出願番号】

特願2000-240087(P2000-240087)

(22)【出願日】

平成12年8月8日(2000. 8. 8)

Parties

Applicants

(71)【出願人】

【識別番号】

000006035

【氏名又は名称】

三菱レイヨン株式会社

【住所又は居所】

東京都港区港南一丁目6番41号

Inventors

(72)【発明者】

【氏名】

柳田 元男

【住所又は居所】

神奈川県横浜市鶴見区大黒町10番1号 三菱
レイヨン株式会社化成品開発研究所内

4 G0694H0064H039

[F Term (For Reference)]

4 G069 AA03 BA 02A BA 02B BB04A BB04B BB06A
 BB06B BC 01A BC 02A BC 03A BC 03B BC 04A BC 05A
 BC 05B BC 06A BC 06B BC 09A BC 10A BC 10B BC 12A
 BC 13A BC 19A BC 21A BC 22A BC 23A BC 24A BC 25A
 BC 25B BC 26A BC 27A BC 31 A BC 32A BC 35A BC 36A
 BC 41A BC 41B BC 43A BC 43B BC 44A BC 50A BC 51A
 BC 54A BC 55A BC 56A BC 58A BC 58B BC 59A BC 59B
 BC 60A BC 60B BC 62A BC 64A BC 65A BC 66A BC 66B
 BC 67A BC 67B BC 68A BC 68B BC 70A BC 71A BC 72A
 BC 72B BC 75A BD03A BD03B BD05A BD05B BD07A
 BD07B CCB 54 DA08 EA02Y 4H006 AA02 AC54 BA 02 BA
 05 BA 06 BA 07 BA 08 BA 13 BA 14 BA 16 BA 19 BA 20
 BA 30 BA 33 BA 81 BE14 BE30 QN26 4H039 CA70 CL50

[Request for Examination]

Unrequested

(21) [Application Number]

Japan Patent Application 2000 - 240087 (P2000 - 240087)

(22) [Application Date]

2000 August 8 days (2000.8 . 8)

(71) [Applicant]

[Identification Number]

000006035

[Name]

MITSUBISHI RAYON CO. LTD. (DB 69-055-3821)

[Address]

Tokyo Prefecture Minato-ku Minatominami 1-6-41

(72) [Inventor]

[Name]

Yanagida Motoo

[Address]

Inside of Kanagawa Prefecture Yokohama City Tsurumi-ku
Daikoku-cho 10-1 Mitsubishi Rayon Co. Ltd. (DB

レイヨン株式会社化成品開発研究所内

(72)【発明者】

【氏名】

森 邦夫

【住所又は居所】

神奈川県横浜市鶴見区大黒町10番1号 三菱
レイヨン株式会社化成品開発研究所内

69-055-3821) chemical product developmental research
laboratory

(72) [Inventor]

[Name]

Forest Kunio

[Address]

Inside of Kanagawa Prefecture Yokohama City Tsurumi-ku
Daikoku-cho 10-1 Mitsubishi Rayon Co. Ltd. (DB
69-055-3821) chemical product developmental research
laboratory

Abstract

(57)【要約】

【課題】

プロピレンのアンモ酸化によるアクリロニトリルの製造の際、アクリロニトリル収率の経時的な低下を十分小さく抑制できる触媒の調製法。

【解決手段】

(i)モリブデン、(ii)ビスマス、(iii)鉄、(iv)マグネシウム等から選ばれた成分、(v)セリウム、(vi)アルカリ金属成分および(vii)珪素を必須成分として含有する触媒において、必須成分の1つであるセリウムの原料として四価のセリウム化合物を使用する。

Claims

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

触媒成分として(i)モリブデン、(ii)ビスマス、(iii)鉄、(iv)マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、クロム、マンガン、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛およびカドミウムからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素、(v)セリウム、(vi)アルカリ金属元素より選ばれた少なくとも一種の元素および(vii)珪素を必須成分として含むアクリロニトリル製造用複合酸化物流動層触媒を調製する方法において、前記成分(v)の原料として四価のセリウム化合物を使用することを特徴とするアクリロニトリル製造用複合酸化物流動層触媒の調製法。

【請求項 2】

複合酸化物流動層触媒が一般式

M_aB_bI_cH_dM_eF_fN_gC_hE_iX_jY_kS_lO_x

(57) [Abstract]

[Problems to be Solved by the Invention]

With ammonoxidation of propylene case of production of acrylonitrile, the decrease over time of acrylonitrile yield fully preparation method. of catalyst which can be controled small [Means to Solve the Problems]

cerium compound of tetravalent is used component、(v) cerium、(vi) alkali metal component and (vii)silicon which are chosen from (i) molybdenum、(ii) bismuth、(iii) iron、(iv) magnesium etc as starting material of cerium which is a one of essential ingredient as the essential ingredient in catalyst which it contains.

[Claim(s)]

[Claim 1]

From (i) molybdenum、(ii) bismuth、(iii) iron、(iv) magnesium、calcium、strontium、barium、chromium、manganese、cobalt、nickel、copper、zinc and group whichconsists of cadmium regarding to method which manufactures the element of at least one kind which is chosen and compound oxide fluidized bed catalyst for acrylonitrile production whichincludes (vii) silicon as essential ingredient from element、(v) cerium、(vi) alkali metal element of at least one kind which is chosen as catalyst component, cerium compound of tetravalent is used as starting material of aforementioned component (v) preparation method. of compound oxide fluidized bed catalyst for acrylonitrile production which is madefeature

[Claim 2]

compound oxide fluidized bed catalyst General Formula

M_aB_bI_c<SB>b</SB> Fe<SB>c</SB>
H_dM_eF_fN_gC_hE_iX_jY_kS_lO_x

(式中、Mo、Bi、Fe、Ce、Si および O はそれぞれモリブデン、ビスマス、鉄、セリウム、珪素および酸素を表し、H はマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、クロム、マンガン、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛およびカドミウムからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素、L はイツトリウム、ランタン、プラセオジム、ネオジム、サマリウム、アルミニウム、ガリウムおよびインジウムからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素、M はチタン、ジルコニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、タングステン、ゲルマニウム、錫、鉛およびアンチモンからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素、N はルテニウム、ロジウム、パラジウム、レニウム、オスミウム、イridium、白金および銀からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素、X はリン、ホウ素、砒素、タリウムおよびテルルからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素、Y はリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素を表す。ただし、添字 a、b、c、d、e、f、g、h、i、j、k および x は各元素の原子比を表し、a=10 のとき、b=0.1~1.5、c=0.5~2.0、d=3~10、e=0~2、f=0~3、g=0~1、h=0.1~1、i=0~3、j=0.05~1.5、k=20~200 であり、x は前記各成分の原子価を満足するのに必要な酸素原子数である。)で示される組成を有するものであることを特徴とする請求項 1 に記載の複合酸化物流動層触媒の調製法。

【請求項 3】

複合酸化物流動層触媒の構成元素の原子比が 0.25>

【請求項 4】

少なくとも成分(i)の原料、成分(ii)の原料および成分(v)の原料を含む溶液もしくはスラリーの pH を 2~5 の範囲に調整することを特徴とする請求項 1~3 の何れか 1 項に記載の複合酸化物流動層触媒の調製法。

Specification

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はアクリロニトリル製造に用いる複合酸化物流動層触媒の調製法に関し、詳しくはプロピレンのアンモ酸化反応によるアクリロニトリル

It is something which possesses composition which is shown with (In Formula, as for Mo、 Bi、 Fe、 Ce、 Si and O respective molybdenum、 bismuth、 iron、 cerium、 silicon and oxygen displaying, As for H from group which consists of magnesium、 calcium、 strontium、 barium、 chromium、 manganese、 cobalt、 nickel、 copper、 zinc and the cadmium as for element、 L of at least one kind which is chosen from group which consists of yttrium、 lanthanum、 praseodymium、 neodymium、 samarium、 aluminum、 gallium and indium as for element、 M of the at least one kind which is chosen from group which consists of titanium、 zirconium、 vanadium、 niobium、 tantalum、 tungsten、 germanium、 tin、 lead and antimony as for element、 N of at least one kind which is chosen from group which consists of ruthenium、 rhodium、 palladium、 rhenium、 osmium、 iridium、 platinum and silver element、 X of at least one kind which is chosen displays element of at least one kind which is chosen from group which consists of lithium、 sodium、 potassium、 rubidium、 cesium from the group. However, subscript a, b, c, d, e, f, g, h, i, j, k and x display atomic ratio of each element, attime of a=10, with b=0.1~1.5、 c=0.5~2.0、 d=3~10、 e=0~2、 f=0~3、 g=0~1、 h=0.1~1、 i=0~3、 j=0.05~1.5、 k=20~200, x is number of oxygen atoms which is necessary because atomic valency of aforementioned each component is satisfied.)and preparation method。 of compound oxide fluidized bed catalyst which is stated in Claim 1 which is made feature

[Claim 3]

preparation method。>> of compound oxide fluidized bed catalyst which is stated in Claim 2 where fills up the atomic ratio of constituent element of compound oxide fluidized bed catalyst 0.25 <h/c

[Claim 4]

At least pH of starting material of starting material、 component (ii) of component (i) and solution or slurry which include starting material of component (v) is adjusted range 2 - 5 either of Claim 1~3 which is made feature preparation method。 of compound oxide fluidized bed catalyst which is stated in one claim

[Description of the Invention]

【0001】

[Technological Field of Invention]

this invention regards preparation method of compound oxide fluidized bed catalyst which is used for acrylonitrile production,details regard preparation method of

製造に用いるモリブデン-ビスマス-鉄-セリウム含有複合酸化物流動層触媒の調製法に関する。

【0002】

【従来の技術】

プロピレンのアンモ酸化によるアクリロニトリルの製造に適する触媒としては、これまでにも種々の触媒組成が開示されており、目的生成物の収率向上が続けられている。

一方、調製法の改良によっても触媒の性能向上を図る試みが行われており、種々の方法が提案されている。

【0003】

このようななか、近年、セリウムを必須成分として含む触媒が数多く提案されている。

特開平 7-289901 号公報にはモリブデン、ビスマス、セリウム、鉄およびコバルトを必須成分とする触媒が、特開平 7-303836 号公報にはモリブデン、ビスマス、セリウム、鉄に加えて亜鉛を必須成分とする触媒が、特開平 7-328441 号公報にはモリブデン、ビスマス、セリウム、鉄およびニッケルを必須成分とする触媒が、特開平 10-43595 号公報にはモリブデン、ビスマス、セリウム、鉄に加えてニッケル、コバルトから選ばれる 1 種以上の元素を含み、さらに、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、亜鉛およびマンガンから選ばれる 1 種以上の元素、ナトリウム、カリウム、ルビジウムおよびセシウムから選ばれる 1 種以上の元素、タンゲステン、バナジウム、ニオブ、タンタル、アンチモン、レニウムおよびテルルから選ばれる 1 種以上の元素を含む触媒がそれぞれ開示されている。

【0004】

また、特公昭 51-33888 号公報、特開平 8-266899 号公報、特開平 11-169715 号公報、特開 2000-5603 号公報等において、セリウムを含む元素群より選ばれる 1 種以上の元素を必須成分として含有する触媒がそれぞれ開示されている。

しかしながら、これらの一連のセリウムを必須成分とする触媒の調製法において、触媒原料の 1 つであるセリウム化合物の種類と触媒性能向上に関する検討は知られていない。

molybdenum-bismuth-iron-cerium content compound oxide fluidized bed catalyst which is used for acrylonitrile production with ammonoxidation reaction of propylene.

【0002】

[Prior Art]

various catalyst composition is disclosed even so far as catalyst which is suited for production of acrylonitrile with ammonoxidation of propylene, yield increase of target product continues and れ and others れて is.

On one hand, attempt which assures performance improvement of catalyst even with improvement of preparation method is done, various methods is proposed.

【0003】

In this situation, recently, catalyst which includes cerium as the essential ingredient is many proposed.

In Japan Unexamined Patent Publication Hei 7-289901 disclosure catalyst which designates molybdenum, bismuth, cerium, iron and cobalt as the essential ingredient, in Japan Unexamined Patent Publication Hei 7-303836 disclosure catalyst which designates zinc as essential ingredient in addition to molybdenum, bismuth, cerium, iron, catalyst which designates molybdenum, bismuth, cerium, iron and the nickel as essential ingredient, in addition to molybdenum, bismuth, cerium, iron is chosen from nickel, cobalt including element of one kind or more which to Japan Unexamined Patent Publication Hei 10-43595 disclosure in Japan Unexamined Patent Publication Hei 7-328441 disclosure, furthermore, catalyst which includes element of one kind or more which is chosen from element, tungsten, vanadium, niobium, tantalum, antimony, rhenium and tellurium of one kind or more which is chosen from element, sodium, potassium, rubidium and cesium of one kind or more which is chosen from magnesium, calcium, strontium, barium, zinc and manganese is respectively disclosed.

【0004】

In addition, catalyst which contains element of one kind or more which is chosen as essential ingredient is respectively disclosed from element group which includes cerium in Japan Examined Patent Publication Sho 5 1- 33888 disclosure, Japan Unexamined Patent Publication Hei 8-266899 disclosure, Japan Unexamined Patent Publication Hei 11-169715 disclosure, Japan Unexamined Patent Publication 2000-5603 disclosure etc.

But, kind of cerium compound which is a one of catalyst starting material in preparation method of catalyst which designates these consecutive cerium as essential ingredient, and examination regarding catalyst performance

に関する検討は知られていない。

[0005]

【発明が解決しようとする課題】

これら従来技術による触媒は、それなりにアクリロニトリル収率の改善という面で効果があったり、長時間にわたる反応成績の維持という面で効果があつたが、これらの両面を満たす触媒という意味では未だ十分ではなく、さらに高位なアクリロニトリル収率で且つその経時的な低下をより小さく抑えることができる触媒を開発することが工業的に強く求められていた。

[0006]

本発明は上記の課題を解決するためになされたものであり、特にプロピレンのアンモ酸化によるアクリロニトリルの製造方法において使用する触媒の調製法の改良を目的とするものである。

[0007]

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意検討した結果、(i)モリブデン、(ii)ビスマス、(iii)鉄、(iv)マグネシウム等から選ばれた成分、(v)セリウム、(vi)アルカリ金属成分および(vii)珪素を必須成分として含有する触媒において、必須成分の 1 つであるセリウムの原料として四価のセリウム化合物を使用することにより、三価のセリウム化合物を使用したときに比べ、アクリロニトリル収率の経時的な低下を十分小さく抑えることができることを見い出し、且つ本法を反応初期のアクリロニトリル収率は高位であるがその経時的な低下が比較的大きい触媒系に適用した場合にも、アクリロニトリル収率の経時的な低下を十分小さく抑えることができることを見い出し本発明に到達した。

[0008]

すなわち、本発明は、触媒成分として(i)モリブデン、(ii)ビスマス、(iii)鉄、(iv)マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、クロム、マンガン、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛およびカドミウムからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素、(v)セリウム、(vi)アルカリ金属元素より選ばれた少なくとも一種の元素および(vii)珪素を必須成分として含むアクリロニトリル製造用複合酸化物流動層触媒を調製する方法において、前記成分(v)の原料として四価のセリウム化合物を使用することを特徴とする複合酸化物流

improvement are not known.

[0005]

[Problems to be Solved by the Invention]

There was an effect in aspect, maintenance of reaction result where withthese Prior Art catalyst is an effect in aspect which is called tothat appearance improvement of acrylonitrile yield, covers lengthy, but in thesense, catalyst which fills up these both surfaces it is not a fully yet, Furthermore catalyst which higher order and holds down decrease over time smaller with acrylonitrile yield and is possible is developed was soughtfrom industrially strongly.

[0006]

As for this invention being something which can be made in order to solveabove-mentioned problem, it is something which designates theimprovement of preparation method of catalyst which is used in manufacturing method of acrylonitrile as objective with ammonoxidation of especially propylene.

[0007]

[Means to Solve the Problems]

As for these inventors, in using cerium compound of tetravalent component、(v) cerium、(vi) alkali metal component and (vii) silicon which in order to solve theabove-mentioned problém are chosen from result and (i) molybdenum、(ii) bismuth、(iii) iron、(iv) magnesium etc of diligent investigation as starting material of cerium which isa one of essential ingredient as essential ingredient in catalyst which it contains,depending, When using cerium compound of trivalent, with decrease over time of acrylonitrile yield the fully is held down small, in comparison, it is possible ,discovering , at same time but when this method acrylonitrile yield of reaction initial stage is higher order, it applies to catalyst system which decrease over time relatively is large, decrease over time of acrylonitrile yield fully is held down small, it is possible, discovering , it arrived in this invention.

[0008]

As for namely, this invention, from (i) molybdenum、(ii) bismuth、(iii) iron、(iv) magnesium、calcium、strontium、barium、chromium、manganese、cobalt、nickel、copper、zinc and thegroup which consists of cadmium regarding to method whichmanufactures element of at least one kind which is chosen and compound oxide fluidized bed catalyst for acrylonitrile production which includes (vii) silicon as essential ingredient from element、(v) cerium、(vi) alkali metal element of at least one kind which is chosen as catalyst component, cerium compound of tetravalent is used regards preparation method of compound

動層触媒の調製法に関する。

[0009]

【発明の実施の形態】

本発明は、プロピレンのアンモ酸化によりアクリロニトリルを製造する方法において、触媒を構成するセリウム成分の原料として四価のセリウム化合物を使用することを特徴とし、これによりアクリロニトリル収率の経時的な低下を小さく抑える効果を発現する。

本効果が発現する機構については明らかではないが、セリウム成分の原料として四価のセリウム化合物を使用することで、硝酸セリウム(III)等の三価のセリウム化合物を用いたときに比べ、触媒スラリー中に存在するセリウムが pK_a のより小さい四価の状態で存在するため、セリウムを含有する触媒前駆体の沈殿生成反応が促進されることにより、より好ましい触媒構造が形成されることに起因すると考えられる。

[0010]

本発明が適用される触媒としては、必須成分として(i)モリブデン、(ii)ビスマス、(iii)鉄、(iv)マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、クロム、マンガン、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛およびカドミウムからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素、(v)セリウム、(vi)アルカリ金属元素より選ばれた少なくとも一種の元素および(vii)珪素を含む複合酸化物流動層触媒であればよいが、特に下記一般式で示される組成の触媒に好ましく適用される。

MoaBi_bFec_cHdLeMfNgCehXiYjSikO_x

(式中、Mo、Bi、Fe、Ce、Si および O はそれぞれモリブデン、ビスマス、鉄、セリウム、珪素および酸素を表し、H はマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、クロム、マンガン、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛およびカドミウムからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素、L はイットリウム、ラントン、プラセオジム、ネオジム、サマリウム、アルミニウム、ガリウムおよびインジウムからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素、M はチタン、ジルコニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、タングステン、ゲルマニウム、錫、鉛およびアンチモンからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素、N はルテニウム、ロジウム、パラジウム、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金および銀からなる群より選ばれた少なく

oxide fluidized bed catalyst which is made feature as starting material of aforementioned component (v).

[0009]

[Embodiment of the Invention]

Effect to which this invention regarding to method which produces acrylonitrile with ammonoxidation of propylene, uses cerium compound of tetravalent as starting material of cerium component which forms catalyst to make feature,because of this holds down decrease over time of acrylonitrile yield small is revealed.

It is not clear concerning mechanism which this effect reveals. When by fact that cerium compound of tetravalent is used as starting material of cerium component, using cerium compound of cerium nitrate (III) or other trivalent with because itexists with state of tetravalent where cerium which exists in the catalyst slurry in comparison, pK_a is smaller, in precipitate production reaction of the catalyst precursor which contains cerium being promoted depending, It is thought that it originates in a more desirable catalyst structure beingformed.

[0010]

As catalyst where this invention is applied, if from (i) molybdenum、(ii) bismuth、(iii) iron、(iv) magnesium、calcium、strontium、barium、chromium、manganese、cobalt、nickel、copper、zinc and group which consists of cadmium it shouldhave been a element of at least one kind which is chosen and a compound oxide fluidized bed catalyst whichincludes (vii) silicon from element、(v) cerium、(vi) alkali metal element of at least one kind which is chosen as essential ingredient, but It is desirably applied to catalyst of composition which is shown withespecially below-mentioned General Formula.

MoaBi<SB>b</SB> Fe<SB>c</SB>
HdLeMfNgCehXiYjSikO_x

(In Formula, as for Mo、 Bi、 Fe、 Ce、 Si and O respective molybdenum、 bismuth、 iron、 cerium、 silicon and oxygen displaying, As for H from group which consists of magnesium、 calcium、 strontium、 barium、 chromium、 manganese、 cobalt、 nickel、 copper、 zinc and the cadmium as for element, L of at least one kind which is chosen from groupwhich consists of yttrium、 lanthanum、 praseodymium、 neodymium、 samarium、 aluminum、 gallium and indium as for element, M of the at least one kind which is chosen from group which consists of titanium、 zirconium、 vanadium、 niobium、 tantalum、 tungsten、 germanium、 tin、 lead and antimony as for element, N of at least one kind which is chosen from groupwhich consists of ruthenium、 rhodium、 palladium、 rhenium、 osmium、 iridium、 platinum and silver element, X of at least one kind

とも一種の元素、Xはリン、ホウ素、砒素、タリウムおよびテルルからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素、Yはリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素を表す。ただし、添字a、b、c、d、e、f、g、h、i、j、kおよびxは各元素の原子比を表し、a=10のとき、b=0.1~1.5、好ましくは0.3~1.2、c=0.5~2.0、好ましくは0.6~1.8、d=3~10、好ましくは5~8、e=0~2、好ましくは0~1.5、f=0~3、好ましくは0~2、g=0~1、好ましくは0~0.5、h=0.1~1、好ましくは0.2~0.8、0.25>)

【0011】

モリブデン、ビスマス、鉄、H成分、セリウム、Y成分および珪素は必須成分であり、それぞれ前記組成範囲にあるとき、本発明の目的は特に良好に達成される。

本発明の方法によれば、モリブデン成分に対し鉄成分が比較的少ない組成領域で良好な触媒性能を発揮することができる。

一般に鉄成分が少ない組成領域では反応初期のアクリロニトリル収率は高くなるものの経時安定性が悪化する傾向にあるが、セリウム成分の原料として四価のセリウム化合物を用い、且つセリウム/鉄の比を好ましくは0.25より大きく0.5より小さくすることにより、反応初期のアクリロニトリル収率を高位なまま、経時的なアクリロニトリル収率の低下を大きく改善することができる。

セリウム/鉄の比が0.25以下の時は反応初期のアクリロニトリル収率は良好であるものの、経時的な反応成績の維持という点では効果の程度がやや小さい場合がある。

セリウム/鉄の比が0.5以上の時は経時的な反応成績の維持という点では効果は大きいものの、反応初期のアクリロニトリル収率の向上幅がやや少ない場合がある。

また、この効果を良好に発現するためにはビスマス/セリウムの比が1以上が好ましい。

H成分としてはマグネシウム、クロム、マンガン、コバルト、ニッケルが好ましい。

Y成分はカリウム、ルビジウム、セシウムが好ましい。

これらの成分の添加量範囲は重要であり、前記の範囲内にある時、効果は著しく向上する。

whichis chosen of phosphorus、boron、arsenic、thallium and tellurium consists element、Y of at least one kind which is chosen displays element of at least one kind which is chosen from group which consists of lithium、sodium、potassium、rubidium、cesium from thegroup. However, subscript a, b, c, d, e, f, g, h, i, j, k and x display atomic ratio of each element, attime of a=10, with b=0.1~1.5, preferably 0.3~1.2, c=0.5~2.0, preferably 0.6~1.8, d=3~10, preferably 5~8, e=0~2, preferably 0~1.5, f=0~3, preferably 0~2, g=0~1, preferably 0~0.5, h=0.1~1, preferably 0.2~0.8, 0.25>

[0011]

As for molybdenum、bismuth、iron、Hcomponent, cerium、Ycomponent and silicon when with essential ingredient, being therespective aforementioned composition range, objective of this invention is achievedespecially satisfactorily.

Satisfactory catalyst performance can be shown with composition domain where iron component is little relatively according to method of this invention, vis-a-vis the molybdenum component.

With composition domain where iron component is little generally as for acrylonitrile yield of reaction initial stage there is a tendency where stability over time deteriorates highly, but as starting material of cerium component by making smaller than 0.5 making use of the cerium compound of tetravalent, at same time ratio of cerium/iron to be largerthan preferably 0.25, acrylonitrile yield of reaction initial stage higher order raw ま, Decrease of timewise acrylonitrile yield can be improved largely.

When ratio of cerium/iron is 0.25 or less, as for acrylonitrile yield of reaction initial stage although it is satisfactory, in point, maintenance of timewise reaction result there are times when extent of effect is a little small.

When ratio of cerium/iron is 0.5 or greater, in point, maintenance of the timewise reaction result as for effect although it is large, there are times when theimprovement width of acrylonitrile yield of reaction initial stage is a little little.

In addition, in order to reveal this effect satisfactorily, ratio of bismuth/cerium 1 or more is desirable.

magnesium、chromium、manganese、cobalt、nickel is desirable as Hcomponent.

Ycomponent potassium、rubidium、cesium is desirable.

As for addition quantity range of these component being important, when being inside aforementioned range, as for effect is improved considerably.

【0012】

本触媒を構成するセリウム成分の原料としては四価であれば特に限定されないが、酸化第二セリウム(IV)、ヘキサニトロセリウム(IV)酸アンモニウム、水酸化第二セリウム(IV)および硫酸第二セリウム(IV)等の四価のセリウム化合物またはそれらの混合物が挙げられ、特に好ましくはヘキサニトロセリウム(IV)酸アンモニウムが用いられる。

本化合物は容易に水に溶解し、水溶液中で四価のセリウムとして存在し得るため、本発明における触媒原料成分として用いるのに特に好ましい。

【0013】

セリウム以外の各元素の出発原料としては特に限定されるものではないが、例えばモリブデン成分の原料としては三酸化モリブデンのようなモリブデン酸化物、モリブデン酸、パラモリブデン酸アンモニウム、メタモリブデン酸アンモニウムのようなモリブデン酸またはその塩、リンモリブデン酸、ケイモリブデン酸のようなモリブデンを含むヘテロポリ酸またはその塩などを用いることができる。

【0014】

ビスマス成分の原料としては硝酸ビスマス、炭酸ビスマス、硫酸ビスマス、酢酸ビスマスなどのビスマス塩、三酸化ビスマス、金属ビスマスなどを用いることができる。

これらの原料は固体のままあるいは水溶液や硝酸水溶液、それらの水溶液から生じるビスマス化合物のスラリーとして用いることができるが、硝酸塩、あるいはその溶液、またはその溶液から生じるスラリーを用いることが好ましい。

【0015】

鉄成分の原料としては酸化第一鉄、酸化第二鉄、四三酸化鉄、硝酸第一鉄、硝酸第二鉄硫酸鉄、塩化鉄、鉄有機酸塩および水酸化鉄等を用いることができるほか、金属鉄を加熱した硝酸に溶解して用いてもよい。

【0016】

珪素の原料としてはシリカゾル、ヒュームド・シリカ等が用いられるが、特にシリカゾルが好ましい。

シリカゾルとしてはナトリウム含量の低いものを用いるのがよい。

effect it improves considerably.

[0012]

If it is a tetravalent as starting material of cerium component which forms this catalyst, especially it is not limited. cerium (IV) oxide (IV), hexa nitrate cerium (IV) acid ammonium, hydroxide second cerium (IV) and you can list cerium compound of ceric sulfate (IV) or other tetravalent, or mixture of those can use particularly preferably hexa nitrate cerium (IV) acid ammonium.

It melts this compound in water easily, in order to be possible to exist in aqueous solution as cerium of tetravalent, especially it is desirable in order to use as catalyst starting material component in this invention.

[0013]

As starting material of each element other than cerium it is not something which especially is limited. molybdenum oxide, molybdenic acid, ammonium paramolybdate, meta ammonium molybdate like molybdenum trioxide as starting material of for example molybdenum component orth salt and heteropolyacid or its salt etc which includes molybdenum like phosphomolybdenic acid, silicomolybdenic acid can be used.

[0014]

bismuth nitrate, bismuth carbonate, bismuth sulfate, bismuth acetate or other bismuth salt, bismuth trioxide, metal bismuth etc can be used as starting material of bismuth component.

You can use these starting material as slurry of bismuth compound which it occurs from those aqueous solution of way or aqueous solution and nitric acid aqueous solution, which are a solid, but nitrate salt, or slurry which it occurs from solution, or solution is used, it is desirable.

[0015]

Melting in nitric acid which heats besides and metal iron which can use ferrous oxide, iron (II) oxide, iron oxide, ferrous nitrate, iron (II) nitrate iron sulfate, iron chloride, iron organic acid salt and iron hydroxide etc as starting material of the iron component, it is possible to use.

[0016]

It can use silica sol, fumed * silica etc, as starting material of silicon, but the especially silica sol is desirable.

It is good to use those where sodium content is low as silica sol.

【0017】

その他の元素の原料としては通常は酸化物あるいは強熱することにより酸化物になり得る硝酸塩、炭酸塩、有機酸塩、水酸化物等またはそれらの混合物が用いられる。

【0018】

本発明による触媒は、触媒原料を混合し、噴霧乾燥、焼成することにより調製されるが、少なくともモリブデン成分の原料、ビスマス成分の原料、およびセリウム成分の原料を含む溶液もしくはスラリーのpHを2~5の範囲に調整し、ついでこの溶液もしくはスラリーを噴霧乾燥、焼成することが好ましい。

pHが5より大きいとスラリーは粘度が高くなり、またはゲル状となるため、スラリーの攪拌が困難となり均一なスラリーが得られにくい。

また触媒スラリー中に存在するセリウムを含有する触媒前駆体の沈殿生成反応を促進させること、およびこのことによりスラリー性状の安定性を向上させるため、pHを2以上にすることが好ましい。

【0019】

pH調整が比較的高い、例えば4ないし5で調製するときは特許2747920号公報記載の方法に準じてスラリーのゲル化抑制のためキレート剤、例えばエチレンジアミン四酢酸、乳酸、クエン酸、酒石酸、グルコン酸等を共存させる方法を併用することができる。

これらキレート剤は、pH調整が比較的低い、例えば2ないし3で調製するときにも少量加えると効果を示すことがある。

また鉄成分を含む溶液に前記キレート剤を共存させることで鉄成分が沈殿するのを防ぐことができ、高活性な触媒が得られる。

キレート剤の添加量は製造される完成触媒の酸化物重量当り0.1~10%の範囲で用いるのが好ましい。

【0020】

本発明の方法においてはスラリーの加熱処理は必ずしも必要ではないが、触媒原料を含む溶液もしくはスラリーを、温度50~120degC、好ましくは60~110degCの範囲で少なくとも10分以上加熱処理することはスラリーの性状を安定化する上で、あるいは最終的に得られる触媒の性能を改善する上で望ましい。

[0017]

As starting material of other element usually nitrate salt, carbonate, organic acid salt, hydroxide etc which can become oxide oxide or by intensely heating or it can use mixture of those.

[0018]

catalyst mixes catalyst starting material with this invention , is manufactured spray drying, by calcining, but at least pH of starting material, of starting material, bismuth component of the molybdenum component and solution or slurry which include starting material of cerium component is adjusted range 2 - 5, next this solution or slurry spray drying, are calcined are desirable.

When pH is larger than 5, as for slurry viscosity becomes high, because or it becomes gel, churning of slurry becomes difficult and uniform slurry is difficult to be acquired.

In addition precipitate production reaction of catalyst precursor which contains cerium which exists in catalyst slurry is promoted, in order and stability of slurry condition to improve because of this, pH is designated as 2 or more, it is desirable .

[0019]

pH adjustment is high relatively, when for example 4 or manufacturing with 5, according to method which is stated in patent 2747920 disclosure because of the gelation suppression of slurry chelator, for example ethylenediamine tetraacetic acid, lactic acid, citric acid, tartaric acid, gluconic acid etc method which coexists can be jointly used.

These chelator, pH adjustment is low relatively, when for example 2 or manufacturing with 3 even, when trace it adds, effect is shown, is.

In addition fact that iron component precipitates by fact that the aforementioned chelator it coexists to solution which includes iron component is prevented, it is possible, highly active catalyst is acquired.

As for addition quantity of chelator it is desirable to use in range of the oxide per weight 0.1~10% of completion catalyst which is produced.

[0020]

Regarding to method of this invention, heat treatment of slurry is not necessary always. solution or slurry which include catalyst starting material, 10 min or greater heat treatment to do atleast in range of temperature 50~120 deg C, preferably 60~110 deg C, properties of slurry when being stabilized, or finally it is desirable when improving performance of catalyst which is acquired.

【0021】

得られた触媒スラリーを噴霧乾燥する。

噴霧乾燥装置としては、回転円盤式、ノズル式等一般的なものでよい。

乾燥温度としては 80~350 deg C の範囲が好ましい。

【0022】

得られた乾燥物を焼成する。

その際の焼成炉の形式およびその方法については特に限定はされず、例えば、通常の箱型焼成炉、トンネル型焼成炉等を用いて乾燥物を静置した状態で焼成してもよいし、また、ロータリーキルン焼成炉等を用いて乾燥物を流動させながら焼成してもよい。

【0023】

焼成温度は 400~800 deg C、好ましくは 500~700 deg C の範囲である。

この範囲外の温度で焼成を行うと高性能な触媒が得られないことがある。

また、所定の温度に達してから熱処理を持続する時間については特に限定はされないが、熱処理時間が短すぎると高性能な触媒が得られないことがあるため、1~20 時間の範囲で行うのが好ましい。

焼成雰囲気は、酸素含有ガスが好ましい。

空気中で行うのが便利であるが、酸素と窒素、炭酸ガス、水蒸気等とを混合して用いることもできる。

【0024】

このようにして製造される流動層触媒の粒径は、5~200 μm とするのがよい。

【0025】

本発明中の触媒は、プロピレンのアンモ酸化反応に適用することにより、特に好ましい結果が得られる。

プロピレンのアンモ酸化は、通常、プロピレン:アンモニア:酸素が 1:0.9~1.3:1.6~2.5(モル比)の組成範囲の供給ガスを用い、反応温度 370~500 deg C、反応圧力常圧~500kPa で行う。

見掛け接触時間は 0.1~20 秒である。

[0021]

catalyst slurry which it acquires spray drying is done.

As spray drying device, it is possible to be general ones such as rotating disk type、 nozzle type.

Range of 80 - 350 deg C is desirable as drying temperature.

[0022]

dried matter which it acquires is calcined.

At that case concerning form and its method of sintering furnace especially limitation is not done, standing is done is possible to calcine dried matter with state which making use of for example conventional box shape sintering furnace、 tunnel type sintering furnace etc and, in addition, while flowing, it is possible to calcine dried matter making use of rotary kiln sintering furnace etc.

[0023]

sintering temperature is range of 400 - 800 deg C、 preferably 500~700 deg C.

When it calcines with temperature of this out of range, high performance catalyst is not acquired has .

In addition, after reaching to predetermined temperature, concerning time when the persistent it does thermal processing especially limitation is not done. When heat treatment time is too short, because high performance catalyst is not acquired is, it is desirable to do in range of 1 - 20 hour.

As for sintering atmosphere, oxygen-containing gas is desirable.

It is convenient to do in air, but mixing oxygen and the nitrogen、 carbon dioxide gas、 water vapor, etc it is possible also to use.

[0024]

As for particle diameter of fluidized bed catalyst which is produced in this way, it is good to make 5 - 200; μm .

[0025]

As for catalyst in this invention, especially desirable result is acquired by applying to ammonoxidation reaction of propylene.

Usually, propylene: ammonia: oxygen it does ammonoxidation of propylene, with reaction temperature 370~500 deg C、 reaction pressure ambient pressure~500 kPa 1:0.9 - 1.3: making use of supplied gas of composition range of 1.6 - 2.5 (mole ratio).

Apparent contact time is 0.1 - 20 second.

酸素源としては、空気を用いるのが便利であるが、これを水蒸気、窒素、炭酸ガス、飽和炭化水素等で希釈して用いてもよいし、酸素を富化して用いるのもよい。

【0026】

【実施例】

以下、実施例により本発明の効果を更に具体的に示す。

触媒の活性試験はプロピレンのアンモニア化反応により次のように行った。

【0027】

触媒を内径 25mm φ、高さ 400mm の流動層反応器に所定の接触時間になるように充填し、この反応器中にプロピレン:アンモニア:酸素:水のモル比が 1:1.2:1.89:0.5 であるプロピレン、アンモニア、空気および水蒸気の混合ガスをガス線速度 4.5cm/s で供給した。

反応圧力は 200kPa、反応温度 440 deg C になるように保持した。

このような活性試験条件下、下記の実施例および比較例で調製した触媒を用いて評価した結果を表 1 に纏めた。

表中のアクリロニトリル収率は下記の式により定義される。

アクリロニトリル収率(%)=(生成したアクリロニトリルの炭素重量)/(供給されたプロピレンの炭素重量)×100

【0028】

実施例 1

組 成
Mo10Bi0.4Fe1.1Ni6.0Cr0.8Ce0.4K0.2P0.1B0.1Ox-(SiO₂)_{35(x)}
は他の元素の原子価により自然に決まる値であるので以下
酸素の記載を省略する)で表される触媒を以下の方法で調製
した。

純水 1000g にパラモリブデン酸アンモニウム 408.6g を溶解し、ついで 85% フosphoric acid 2.7g および無水硼酸 1.4g をそれぞれ加えた。

攪拌下、この液へ 3.3% 硝酸 270g に硝酸ビスマス 44.9g、硝酸カリウム 4.7g、硝酸ニッケル 403.8g、硝酸クロム 74.1g、ヘキサニトロセリウム(IV)酸アンモニウム 50.7g およびクエン酸 25g を溶解した液を混合した。

As oxygen source, it is convenient to use air, but diluting this with water vapor, nitrogen, carbon dioxide gas, saturated hydrocarbon, etc it is possible to use and, enrichment doing the oxygen, also it is good to use.

[0026]

[Working Example(s)]

Effect of this invention furthermore is shown concretely below, with the Working Example .

With ammonoxidation reaction of propylene following way it did activity test of the catalyst.

[0027]

In order catalyst in fluidized bed reactor of inner diameter 25 mm diameter, height 400 mm to become predetermined contact time, it was filled, in this reactor mole ratio of propylene: ammonia: oxygen: water 1: 1.2: 1.89:0.5 supplied mixed gas of propylene, ammonia, air and water vapor which are with the gas linear velocity 4.5 cm/sec.

In order to become 200 kPa, reaction temperature 440 deg C, you kept reaction pressure.

Result which evaluation is done was collected to Table 1 under this kind of activity test condition, making use of catalyst which is manufactured with below-mentioned Working Example and Comparative Example.

acrylonitrile yield of in the table is defined by below-mentioned formula.

acrylonitrile yield (%) = (carbon weight of acrylonitrile which it forms) / (carbon weight of propylene which is supplied) X 100

[0028]

Working Example 1

composition Mo10 Bi 0.4 Fe 1.1 Ni 6.0 Cr 0.8Ce0.4K0.2P0.1 B0.1 Ox- (SiO₂)₃₅
manufactured catalyst which is displayed with 35
(Because x is value which is decided in natural
by the atomic valency of other element,
statement of or less oxygen is abbreviated.) with
method below.

ammonium paramolybdate 408.6g was melted in pure water 1000g, next 85% phosphoric acid 2.7g and boric acid anhydride 1.4g were added respectively.

Under agitating, bismuth nitrate 44.9g, potassium nitrate 4.7g, nickel nitrate 403.8g, chromium nitrate 74.1g, hexa nitrate cerium (IV) acid ammonium 50.7g and liquid which melts the citric acid 25g were mixed to 3.3% nitric acid 270g to this liquid.

ついでこの液へ 20%シリカゾル 2433.4g を加えた後、15%アンモニア水を加えて pH5 に調整した。

このスラリーを還流下 98 deg C、1.5 時間加熱処理した。

ついで純水 270g にクエン酸 25g および硝酸第二鉄 102.9g を溶解した溶液を加えた。

得られたスラリーを回転円盤型噴霧乾燥機で入口温度 320 deg C、出口温度 160 deg C にコントロールし、噴霧乾燥した。

得られた球状粒子を 250 deg C で加熱処理し、続いて 400 deg C で 2.5 時間、さらに 640 deg C で 3 時間焼成した。

【0029】

比較例 1

ヘキサニトロセリウム(IV)酸アンモニウムを硝酸セリウム(III)に変更した以外は実施例 1 と同様の方法で、実施例 1 と同一組成の触媒を調製した。

【0030】

実施例 2

組 成
Mo10Bi0.5Fe0.9Ni5.0Co1.0Cr0.8Ce0.3Pr0.2K0.15-(SiO₂)₃₅
で表される触媒を実施例 1 と同様の方法で調製し、表 1 記載の条件で焼成した。

ただし、Co、Pr 原料は硝酸塩を用いた。

【0031】

比較例 2

ヘキサニトロセリウム(IV)酸アンモニウムを硝酸セリウム(III)に変更した以外は実施例 2 と同様の方法で、実施例 2 と同一組成の触媒を調製した。

【0032】

実施例 3

組 成
Mo10Bi0.5Fe1.1Ni5.5Mn0.5Cr0.6Ce0.5Pd0.01K0.15Rb0.05P0.2B0.2-(SiO₂)₄₀
で表される触媒を実施例 1 と同様の方法で調製し、表 1 記載の条件で焼成した。

Next you adjusted pH 5 after adding 20% silica sol 24 33.4 g, including 15% ammonia water to this liquid.

This slurry was done 98 deg C, 1.5 hours heat treatment under reflux.

solution which next melts citric acid 25g and iron (II) nitrate 102.9g in the pure water 270g was added.

With rotary disc shape atomizing dryer it controlled slurry which it acquires in the inlet temperature 320 deg C, outlet temperature 160 deg C, spray drying did.

heat treatment it did spherical particle which it acquires with 250 deg C, continuously with 400 deg C 2.5 hours, furthermore 3 hours calcined with 640 deg C.

[0029]

Comparative Example 1

Other than modifying hexa nitrate cerium (IV) acid ammonium in cerium nitrate (III), with the method which is similar to Working Example 1, catalyst of Working Example 1 and the same composition was manufactured.

[0030]

Working Example 2

組 成
が
composition Mo10 Bi 0.5 Fe 0.9 Ni 5.0 Co 1.0 Cr 0.8Ce0.3Pr0.2K0.15-(SiO₂)₃₅
で表される触媒を実施例 1 と同様の方法で調製し、表 1 記載の条件で焼成した。

が
composition Mo10 Bi 0.5 Fe 0.9 Ni 5.0 Co 1.0 Cr 0.8Ce0.3Pr0.2K0.15-(SiO₂)₃₅
catalyst which is displayed with 35 with method which is similar to Working Example 1, calcined with the condition which is stated in Table 1.

[0031]

Comparative Example 2

Other than modifying hexa nitrate cerium (IV) acid ammonium in cerium nitrate (III), with the method which is similar to Working Example 2, catalyst of Working Example 2 and the same composition was manufactured.

[0032]

Working Example 3

組 成
が
composition Mo10 Bi 0.5 Fe 1.1 Ni 5.5 Mn 0.5 Cr 0.6Ce0.5 Pd 0.01K0.15Rb0.05P0.2B0.2-(SiO₂)₄₀
で表される触媒を実施例 1 と同様の方法で調製し、表 1 記載の条件で焼成した。

が
composition Mo10 Bi 0.5 Fe 1.1 Ni 5.5 Mn 0.5 Cr 0.6Ce0.5 Pd 0.01K0.15Rb0.05P0.2B0.2-(SiO₂)₄₀
catalyst which is displayed with 40 with method which is similar to Working Example 1, calcined with the condition which is stated in Table 1.

ただし、Mn、Pd、Rb 原料は硝酸塩を用いた。

【0033】

実施例 4

組 成 が
 $\text{Mo10Bi0.6Fe1.3Ni4.0Mg2.0Cr0.4Ce0.4Nd0.2K0.15Cs0.05-(SiO}_2\text{)35}$
 で表される触媒を以下の方法で調製した。

純水 1000g にパラモリブデン酸アンモニウム 409.4g を溶解し、攪拌下、この液へ 3.3% 硝酸 270g に硝酸ビスマス 67.5g、硝酸カリウム 3.5g、硝酸セシウム 2.3g、硝酸ニッケル 269.8g、硝酸マグネシウム 118.9g、硝酸クロム 37.1g、ヘキサニトラトセリウム(IV)酸アンモニウム 50.8g、硝酸ネオジウム 20.3g およびクエン酸 25g を溶解した液を混合した。

ついでこの液へ 20%シリカゾル 2438.4g を加えた後、純水 270g にクエン酸 25g および硝酸第二鉄 121.8g を溶解した溶液を加えた。

15%アンモニア水を加えて pH2.5 に調整した。

ついでこのスラリーを還流下 98 deg C、1.5 時間 加熱処理した。

得られたスラリーを回転円盤型噴霧乾燥機で入口温度 320 deg C、出口温度 160 deg C にコントロールし、噴霧乾燥した。

得られた球状粒子を 250 deg C で加熱処理し、続いて 400 deg C で 2.5 時間、さらに 640 deg C で 3 時間焼成した。

【0034】

比較例 3

ヘキサニトラトセリウム(IV)酸アンモニウムを硝酸セリウム(III)に変更した以外は実施例 4 と同様の方法で、実施例 4 と同一組成の触媒を調製した。

【0035】

実施例 5

組 成 が
 $\text{Mo10W0.5Bi0.8Fe1.5Mg2.0Co4.0Cr0.4Ce0.6K0.2P0.3-(SiO}_2\text{)60}$
 で表される触媒を実施例 4 と同様の方法で調製し、表 1 記載の条件で焼成した。

ただし、W 原料はパラタンゲステン酸アンモニウムを用い、Mg、Co 原料は硝酸塩を用いた。

However, Mn、Pd、Rb starting material used nitrate salt.

【0033】

Working Example 4

composition Mo10 Bi 0.6 Fe 1.3 Ni 4.0 Mg 2.0 Cr 0.4 Ce 0.4 Nd 0.2 K 0.1 5 Cs 0.05-
 (SiO_2) manufactured catalyst which is displayed with 35 with method below.

ammonium paramolybdate 409.4g was melted in pure water 1000g, under agitating, bismuth nitrate 67.5g, potassium nitrate 3.5g, cesium nitrate 2.3g, nickel nitrate 269.8g, magnesium nitrate 118.9g, chromium nitrate 37.1g, hexa nitrate cerium (IV) acid ammonium 50.8g, nitric acid neodymium 20.3g and liquid which melts citric acid 25g were mixed to 3.3% nitric acid 270g to this liquid.

Next after adding 20% silica sol 2438.4g, solution which melts citric acid 25g and the iron (II) nitrate 121.8g in pure water 270g was added to this liquid.

You adjusted pH 2.5 including 15% ammonia water.

This slurry was done 98 deg C, 1.5 hours heat treatment under reflux next.

With rotary disc shape atomizing dryer it controlled slurry which it acquires in the inlet temperature 320 deg C, outlet temperature 160 deg C, spray drying did.

heat treatment it did spherical particle which it acquires with 250 deg C, continuously with 400 deg C 2.5 hours, furthermore 3 hours calcined with 640 deg C.

【0034】

Comparative Example 3

Other than modifying hexa nitrate cerium (IV) acid ammonium in cerium nitrate (III), with the method which is similar to Working Example 4, catalyst of Working Example 4 and the same composition was manufactured.

【0035】

Working Example 5

composition Mo10W0.5 Bi 0.8 Fe 1.5 Mg 2.0 Co 4.0 Cr 0.4 Ce 0.6 K 0.2 P 0.3- (SiO_2) manufactured catalyst which is displayed with 60 with method which is similar to Working Example 4, calcined with the condition which is stated in Table 1.

However, as for W starting material as for Mg、Co starting material nitrate salt was used making use of ammonium paratungstate.

【0036】

実施例 6

組 成
Mo10Bi0.6Fe1.1Ni6.0Cr0.8Ce0.2K0.2P0.1B0.1-(SiO₂)35
で表される触媒を実施例 1 と同様の方法で調製した。

[0036]

Working Example 6

が composition Mo10 Bi 0.6 Fe 1.1 Ni 6.0 Cr
0.8Ce0.2K0.2P0.1 B0.1- (SiO₂) manufactured
catalyst which is displayed with35 with method
which is similar to Working Example 1.

【0037】

実施例 7

組 成
Mo10Bi0.2Fe1.3Ni4.0Mg2.0Cr0.4Ce0.8Nd0.2K0.15Cs0.05-(SiO₂)35
で表される触媒を実施例 4 と同様の方法で調製した。

[0037]

Working Example 7

が composition Mo10 Bi 0.2 Fe 1.3 Ni 4.0
Mg 2.0 Cr 0.4Ce0.8Nd0.2K0.1 5Cs0.05-
(SiO₂) manufactured catalyst which is
displayed with35 with method which is
similar to Working Example 4.

【0038】

【表 1】

触媒組成、活性試験条件及び結果

[0038]

[Table 1]

	触媒組成(原子比)										焼成条件		反応条件		アクリロニトリル収率(%)			
	Mo	Bi	Fe	H	L	M	N	Ce	X	Y	Si	温度(°C)	時間(h)	温度(°C)	時間(sec)	経過時間(h)	50	500
実施例1	10	0.4	1.1	Ni 6.0 Cr 0.8				0.4	P 0.1 B 0.1	K 0.2	35	640	3	440	3.0	82.1	81.8	80.9
比較例1	10	0.4	1.1	Ni 6.0 Cr 0.8				0.4	P 0.1 B 0.1	K 0.2	35	660	3	440	3.0	82.1	80.9	79.5
実施例2	10	0.5	0.9	Ni 5.0 Cr 0.8 Co 1.0	Pr 0.2			0.3		K 0.15	35	630	3	440	2.8	82.3	81.5	80.4
比較例2	10	0.5	0.8	Ni 5.0 Cr 0.8 Co 1.0	Pr 0.2			0.3		K 0.15	35	650	3	440	2.8	82.2	80.4	78.4
実施例3	10	0.5	1.1	Ni 5.5 Cr 0.6 Mn 0.5			0.01	0.5	P 0.2 B 0.2	K 0.15 Rb 0.05	40	650	3	440	3.2	81.9	81.4	80.8
実施例4	10	0.6	1.3	Ni 4.0 Mg 2.0 Cr 0.4 Nd 0.2				0.4		K 0.15 Ca 0.05	35	640	3	440	3.0	81.6	81.4	80.8
比較例3	10	0.6	1.3	Ni 4.0 Mg 2.0 Cr 0.4 Nd 0.2				0.4		K 0.15 Ca 0.05	35	650	3	440	3.0	81.7	80.6	79.2
実施例5	10	0.8	1.5	Mg 2.0 Cr 0.4 Co 4.0		W 0.5		0.6	P 0.3	K 0.2	60	650	3	440	3.5	81.8	81.1	80.4
実施例6	10	0.6	1.1	Ni 8.0 Cr 0.8				0.2	P 0.1 B 0.1	K 0.2	35	640	3	440	2.6	82.3	81.4	80.2
実施例7	10	0.2	1.3	Ni 4.0 Mg 2.0 Cr 0.4 Nd 0.2				0.8		K 0.15 Ca 0.05	35	650	3	440	3.7	80.8	80.4	79.8

【0039】

【発明の効果】

本発明の方法により調製されるアクリロニトリル
製造用複合酸化物流動層触媒は長時間にわたり
高位な反応成績を維持することができる。

[0039]

[Effects of the Invention]

compound oxide fluidized bed catalyst for acrylonitrile
production which is manufactured by method of the this
invention higher order can maintain reaction result over
lengthy.